

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 4 月 30 日現在

機関番号：13902

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010 年度～2012 年度

課題番号：22750111

研究課題名（和文） 高電荷密度イオン性高分子の創成と新奇機能性ゲルの開発

研究課題名（英文） Design of an ionic polymer with high charge density and development of a novel functional gel

研究代表者

長 昌史 (OSA MASASHI)

愛知教育大学・教育学部・講師

研究者番号：50332721

研究成果の概要（和文）：高吸収性機能性ゲルの材料ポリマーとして期待されるポリフマル酸（PFA）を合成するのに必要となるポリフマル酸ジ-*tert*-ブチル（PDtBF）について、テトラヒドロフラン（THF）中 30°C において、静的光散乱により重量平均分子量 M_w 、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、第二ビリアル係数 A_2 を決定した。同じ溶媒条件において、粘度測定により固有粘度 $[\eta]$ を、動的光散乱測定により流体力学的半径 R_H を決定した。これらの結果をみみず鎖モデルに基づいて解析し、PDtBF に対する剛直性パラメーター λ^{-1} の値を 375 Å と決定した。これは、ポリフマル酸ジイソプロピル（PDiPF）に対する λ^{-1} の値 113 Å に比べてはるかに大きい。このことより、PDiPF や PDtBF を含むポリフマル酸ジアルキルでは、側鎖置換基にメチル基が 1 つ増えることによって、鎖の剛直性が劇的に増加することが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：The mean-square radius of gyration and second virial coefficient were determined from static light scattering measurements for poly(di-*tert*butyl fumarate) (PDtBF), which is expected to be a precursor of a novel functional gel acting as a superabsorbent polymer, in tetrahydrofuran at 30°C. The intrinsic viscosity and hydrodynamic radius were also determined from viscosity and dynamic light scattering measurements, respectively, for PDtBF in the same solvent condition as above. From analyses of the obtained data on the basis of the Kratky-Porod wormlike chain model, the value of the stiffness parameter for PDtBF was determined. A comparison was made of the results for PDtBF with those for poly(diisopropyl fumarate) (PDiPF) having less bulkier side groups than PDtBF. It was found that the PDtBF chain is much stiffer than the PDiPF one because of the bulky side groups of the former.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	600,000	180,000	780,000
2012 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

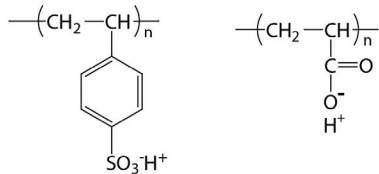
研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子物性，イオン性高分子，水溶液，相挙動，機能性ゲル，希薄溶液物性，ポリフマル酸，ポリフマル酸誘導体

1. 研究開始当初の背景

ビニルポリマー由来の高分子電解質のうち分子物性がよく研究されているものは、1つおきの主鎖炭素原子にイオン性置換基を持つものである。そのような高分子電解質の例として、ポリスチレンスルホン酸やポリアクリル酸 (PAA) などが挙げられる。

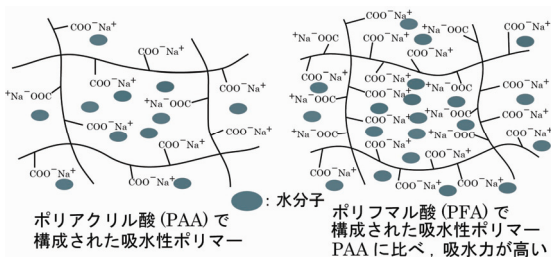


ポリスチレンスルホン酸 ポリアクリル酸 (PAA)

一方、全ての主鎖炭素原子にイオン性置換基が導入された高分子電解質は、既存の高分子電解質とは異なった分子物性を示すことが期待される。また、そのような高分子を用いると、従来の高分子電解質では発現しない新しい機能を持つ材料の開発が可能となることが期待される。

高分子電解質の応用例として最も成功したものの一つは高吸収性ポリマーである。高吸収性ポリマーは、高分子電解質をゲル化させることによって生成され、紙おむつや生理用品など衛生材分野、土壌保水剤など農業・園芸分野、シーリング剤など土木・建築分野、湿布剤など医療分野、海底通信ケーブル用止水剤など電気・電子材料分野など、極めて広い領域で利用されている。現在、高吸収性ポリマーの材料としては、架橋された PAA、あるいは PAA とポリビニルアルコールとの共重合体などが主として用いられている。

P. J. Flory の理論によると、吸収性ポリマーの吸水力は、ポリマー内部のイオンによる浸透圧が高く（外部溶液に対してポリマー内部の可動イオン濃度が高く）、高分子電解質と水との親和性が高く（親水基の数が多く）、かつ架橋点密度があまり高くない場合に上昇すると予測されている。これらのことは、実験的にも確認されている。このような事実に基づくと、カルボキシ基の数が PAA に比べて主鎖の単位長さ当たりで 2 倍多い PFA をベースとして作成される吸収性ポリマーは、PAA ベースの吸収性ポリマーに比べて、吸水力が優ることが予想される。

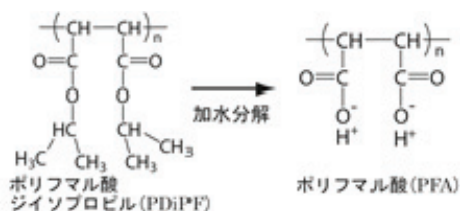


これまでに、PFA を用いた吸収性ポリマーがあまり作成されてこなかった理由は、フマル酸を重合させて PFA を合成することが困難であったためであると思われる。一方、PFA のカルボキシ基をエステル化したポリフマル酸ジアルキルは、ラジカル重合によって、高分子量のものまで比較的容易に合成することが可能である。ラジカル重合によって合成されたポリフマル酸ジアルキルを分別精製することによって、広い分子量範囲に渡り狭い分子量分布を持った一連のポリフマル酸ジアルキル試料を準備することができる。さらに、このポリフマル酸ジアルキル試料のエステル基を加水分解することで、広い分子量領域に渡り狭い分子量分布をもった一連の PFA 試料を準備することができる。こうして得られた PFA 試料を架橋し、ゲル化させることで、PFA をベースにした吸収性ポリマーを作成することができると考えられる。また、このように調製した PFA を用いることによって、作成される吸収性ポリマーが発現する吸水力に対する、高分子の分子量の影響、分子量分布や立体規則度の影響、架橋点密度の影響を詳細に検討することが可能となる。

我々は、これまでにポリフマル酸ジアルキルの一つであるポリフマル酸ジイソプロピル (PDiPF) を合成し、その分子特性解析を行ってきた。重量平均分子量 M_w が、 4×10^4 から 9×10^5 の範囲に渡る、分子量分布指数 M_w/M_n が 1.1 以下の PDiPF 試料を準備して、その希薄溶液物性を調査した。PDiPF の良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 中における平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、第二ビリアル係数 A_2 、固有粘度 $[\eta]$ 、並進拡散係数 D を静的・動的散乱、粘度測定によって決定し、得られた結果を排除体積効果を考慮したみみず鎖モデルで解析して、PDiPF の剛直性や分子形態などの分子物性を明らかにした。その結果、PDiPF は、側鎖間の立体障害のために、通常のビニルポリマーに比べると剛直性が若干大きい、DNA のような剛直性高分子に比べるとはるかに柔らかい（屈曲性に富む）ことがわかった。PDiPF を加水分解して得られる PFA についても、これと同様のことが予測される。すなわち、PFA はビニルポリマーである PAA に比べると少し固いが、十分な屈曲性を保持しており、架橋することによって柔軟性に富むゲルを作成することができると考えられる。一方、PFA 主鎖の単位長さあたりのイオン性置換基の数は、PAA に比べて 2 倍となり、このことにより、PFA から構成されたゲルの吸水力は、PAA の場合に比べて高くなることを期待できる。

2. 研究の目的

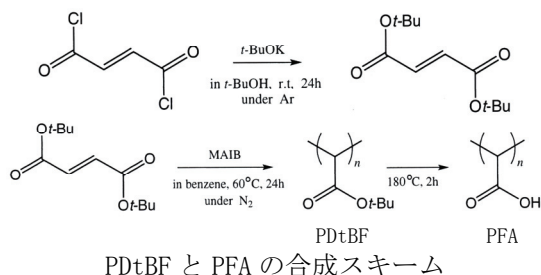
主鎖炭素原子の全てにイオン性置換基を導入したイオン性高分子（高分子電解質）を調製し、分子物性を詳細に調査した上で、新奇機能性ゲル材料としての応用可能性を探る。本申請の研究では、全ての主鎖炭素原子にイソプロピルエステル基を持つポリマール酸ジイソプロピル (PDiPF) のエステル基を加水分解することによって、全ての主鎖炭素原子にイオン性のカルボキシ基を持つポリマール酸(PFA)を調製する。PFA の希薄水溶液について、静的・動的散乱、粘度測定などの実験を行い、PFA の剛直性や分子形態、あるいは会合性などの分子物性を詳細に調査し、またそれと同時に、広い濃度領域における水溶液の相挙動を明らかにする。これらの基礎的分子論的情報に基づいて、PFA を高吸水性ポリマーのような機能性ゲルとして応用できる可能性について検討を行う。



3. 研究の方法

まず、大津らの方法によってポリマール酸ジイソプロピル (PDiPF) をラジカル重合により合成し、分別沈殿法によって分別精製した試料を準備した。塩酸または水酸化ナトリウムを使って PDiPF 側鎖のイソプロピルエステル基を加水分解し、高電荷密度イオン性高分子であるポリマール酸 (PFA) を得ることを試みたが、残念ながら加水分解は進行せず PFA は得られなかった。PDiPF の側鎖エステル結合をカルボキシ基に変換させるために、PDiPF を求核試薬である trimethylsilyl iodide や potassium trimethylsilylanolate と反応させる方法も試みたが、いずれの方法でも PFA は得られなかった。

そこで、同じく大津らの方法によってポリマール酸ジ-tert-ブチル (PDtBF) を合成し、それを分別精製した試料を準備した。PDtBF 試料を 180°C で 2 時間加熱し、側鎖の tert-ブチルエステル基をカルボキシ基に変換させることにより、PFA を得ることに成功した。PFA の生成は ^1H NMR 測定によって確認した。



PFA の研究を進める上で必要となる PDtBF の分子物性に関する情報を得るために、分別精製した PDtBF 試料について良溶媒であるテトラヒドロフラン (THF) 中 30°C において、静的散乱測定を行い、重量平均分子量、平均二乗回転半径、第二ビリアル係数を決定する。また、同じ溶媒条件で粘度測定と動的散乱測定を行い、固有粘度と流体力学的半径を決定する。それらの結果を、みみず鎖モデルに基づいて解析するとともに、以前に報告した PDiPF に対する結果と比較する。PDiPF に比べて側鎖にメチル基を 1 個多く持つことで、PDtBF の鎖の剛直性がどのように変化するのかを明らかにする。

4. 研究成果

PFA を合成する際に必要となる PDtBF について、テトラヒドロフラン (THF) 中 30°C において、静的散乱により重量平均分子量 M_w 、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle$ 、第二ビリアル係数 A_2 を決定した。同じ溶媒条件において、粘度測定により固有粘度 $[\eta]$ を、動的散乱測定により流体力学的半径 R_H を決定した。これらの結果をみみず鎖モデルに基づいて解析し、PDtBF に対する剛直性パラメータ λ^{-1} の値を 375 Å と決定した。これは、PDiPF に対する λ^{-1} の値 113 Å に比べてはるかに大きい。このことより、PDiPF や PDtBF を含むポリマール酸ジアルキルでは、側鎖置換基にメチル基が 1 つ増えることによって、鎖の剛直性が劇的に増加することが増加することが明らかになった。今後、PDtBF から合成される PFA を用いた機能性ゲルについての応用研究に発展することが期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

① M. Osa, T. Shiraki, U. Morinaga, T. Yoshizaki, Effects of Surfactants on Cloud Points in Aqueous Poly(*N*-isopropylacrylamide) Solutions, *Polymer Journal*, 印刷中, doi:10.1038/pj.2012.183, (2013). 査読有

② T. Ise, K. Nagaoka, M. Osa, T. Yoshizaki, Cloud points in aqueous solutions of poly(*N*-isopropylacrylamide) synthesized by aqueous redox polymerization, *Polymer Journal*, **43**, 164–170, (2011). 査読有

③ J. P. Hinestrosa, J. Alonzo, M. Osa, M. K. Kilbey II,
Solution Behavior of Polystyrene-Polyisoprene
Miktoarm Block Copolymers in a Selective
Solvent for Polyisoprene,
Macromolecules, **43**, 7294–7304, (2010).
査読有

〔学会発表〕（計 5 件）

① 長昌史,
温度変化に応答する高分子水溶液の物理化学的研究,
第 141 回東海高分子研究会講演会,
2012 年 8 月 31 日,
榊原温泉 白雲荘（三重県）.

② 長昌史, 白木宏忠, 森長宇内, 稲川聡,
ポリ-N-イソプロピルアクリルアミド水溶液
の曇点に対する界面活性剤の影響,
第 61 回高分子学会年次大会,
2012 年 5 月 31 日, パシフィコ横浜.

③ 伊勢知世, 小松原拓也, 長昌史,
吉崎武尚,
レドックス系開始剤を用いて合成したポリ
(*N*-イソプロピルアクリルアミド) の水溶液
挙動,
第 59 回高分子討論会,
2010 年 9 月 15 日, 北海道大学.

④ 小松原拓也, 伊勢知世, 長昌史, 吉崎武
尚
ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) 水溶
液の曇点近傍における熱分析,
第 59 回高分子学会年次大会,
2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜.

⑤ 伊勢知世, 永岡洪太, 長昌史, 吉崎武尚,
レドックス系開始剤を用いて合成したポリ
(*N*-イソプロピルアクリルアミド) の稀薄溶
液物性,
第 59 回高分子学会年次大会,
2010 年 5 月 28 日, パシフィコ横浜.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長 昌史 (OSA MASASHI)
愛知教育大学・教育学部・講師
研究者番号：50332721

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし